(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENT- UND MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**

(10) **DE 199 13 336 A 1**

(51) Int. Cl.[6]:
C 09 B 31/068
C 09 B 31/053

(21) Aktenzeichen: 199 13 336.0
(22) Anmeldetag: 24. 3. 99
(43) Offenlegungstag: 30. 9. 99

D7

DE 199 13 336 A 1

(30) Unionspriorität:
75696/1998 24. 03. 98 JP

(71) Anmelder:
Hakkol Chemical Co,. Ltd., Sennan, Osaka, JP

(74) Vertreter:
Vogeser, Liedl, Alber, Dr. Strych, Müller und Kollegen, 81369 München

(72) Erfinder:
Matsumoto, Shigekazu, Sakai, Osaka, JP; Yanagisawa, Takao, Izumi, Osaka, JP; Matsumoto, Shigehiro, Sakai, Osaka, JP; Shimabukuro, Kunio, Sennan, Osaka, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Polyazoverbingung, die Strahlen eines nahen Infrarotbereichs absorbiert

(57) Polyazoverbindung, die effektiv Strahlen des nahen Infrarotbereichs absorbieren kann und die aus fertig erhältlichen Rohmaterialien hergestellt werden kann, die mindestens eine -OH-Gruppe oder mindestens eine aus einer -OH-Gruppe abgeleitete Gruppe an der p-Position der Azogruppe in dem Molekül der Polyazoverbindung enthält. Diese Verbindung kann durch Diazotieren einer substituierten oder unsubstituierten aromatischen monozyklischen oder polyzyklischen Verbindung oder heterozyklischen Verbindung hergestellt werden, wobei jede eine diazotierbare primäre Aminogruppe hat, und durch nachfolgendes Kuppeln der sich ergebenden Diazokomponente mit einer Azokomponente, die eine diazotierbare primäre Aminogruppe hat, wobei die letztere Azokomponente so ist, daß eine -OH-Gruppe oder eine von einer -OH-Gruppe abgeleitete Gruppe an der p-Position der Azogruppe, die sich aus der Azokomponente ergibt, zugegen ist.

DE 199 13 336 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Polyazoverbindung, die Strahlen des nahen Infrarotbereichs absorbieren kann, und insbesondere betrifft die Erfindung eine Polyazoverbindung, die Strahlen des nahen Infrarotbereichs absorbieren kann, die eine starke Absorption in einem Bereich des nahen Infrarots zeigt, so daß sie als ein Absorber des nahen Infrarots für optische Aufnahmemedia, photoleitfähige Materialien, Lichtwärmeumwandler und Wärmestrahlenabschirmungsmittel verwendet werden kann.

In letzter Zeit wurde die Entwicklung von Techniken, die sich auf Strahlen des nahen Infrarots beziehen, mit großem Interesse auf diesem technischen Gebiet beobachtet und entsprechend dieser Tendenz wurden auch Entwicklungen von ausgezeichneten Absorbern des nahen Infrarots aktiv ausgeführt. Entsprechend wurde eine Anzahl von Vorschlägen auf diesem Gebiet gemacht.

Zum Beispiel sind in der japanischen Patentveröffentlichung Nr. 25335/1968 N,N,N',N'-tetrakis(p-substituierte Phenyl)-p-phenylendiamine oder Benzidine und deren Aluminiumsalze oder Diimoniumsalze offenbart und Verbindungen des Naphthalocyanin-Typs sind in den japanischen offengelegten Patentveröffentlichungen Nr. 215662/1986 und 154767/1988 und der japanischen Patentveröffentlichung Nr. 19693/1989 beschrieben. Weiterhin offenbart die japanische Patentveröffentlichung Nr. 31471/1988, daß Pyryliumsalzderivate nützlich als Absorptionsfarbstoffe des nahen Infrarots, Filterfarbstoffe oder Sensibilisierungsfarbstoffe von Strahlen des nahen Infrarots sind, insbesondere als sehr effektive ungesättigte Absorber für Laserstrahlen.

Andererseits sind Azoverbindungen in der japanischen Patentveröffentlichung Nr. 42269/1985 und in der offengelegten japanischen Patentschrift Nr. 159786/1991 vorgeschlagen, aber im ersteren Fall sind metallische Komplexverbindungen beschrieben, die das Problem aufzeigen, daß sie dazu neigen, sich in Lösungsmitteln aufzulösen und die Metalle dazu neigen, freigesetzt zu werden, während im letzteren Falle diese Monoazoverbindungen sind, in welchen relativ lange Kettengruppen als Alkoxygruppen oder Alkylgruppen von Alkylaminogruppen gebunden sind und die daher kaum erhältlich sind.

All die oben beschriebenen bekannten Verbindungen haben jedoch solch komplexe Molekularstrukturen, daß teures Rohmaterial verwendet werden muß, das kaum erhältlich ist und dessen Herstellungsverfahren schwierig sind, woraus sich geringere Ausbeuten der gewünschten Produkte ergeben.

Zusätzlich entstehen im Falle der Verwendung von metallischen Komplexverbindungen die Probleme, daß deren Löslichkeit in Lösungsmitteln geringer ist und daß die Metalle dazu neigen freigesetzt zu werden.

Der vorliegenden Erfindung liegt das Problem zugrunde, eine Polyazoverbindung aufzuzeigen, die effektiv Strahlen des nahen Infrarotbereichs absorbieren kann, wobei die Probleme des Standes der Technik gelöst werden sollen, und die eine starke Absorption eines Lichts eines nahen Infrarotbereichs zeigt, wobei sie leicht unter Verwendung von erhältlichen Rohmaterialien hergestellt werden kann.

Diese Aufgabe kann durch eine Polyazoverbindung, die Strahlen des nahen Infrarotbereichs absorbiert, gelöst werden, die mindestens eine -OH-Gruppe oder mindestens eine Gruppe abgeleitet von einer -OH-Gruppe an der p-Position der Azogruppe in dem Molekül der Polyazoverbindung enthält.

Zur weiteren Erläuterung der Erfindung dienen die folgenden Zeichnungen.

Fig. 1 ist ein Diagramm, das eine Absorptionskurve einer Vergleichs-Disazoverbindung (1) zeigt.

Fig. 2 ist ein Diagramm, das eine Absorptionskurve einer Vergleichs-Disazoverbindung (2) zeigt.

Fig. 3 ist ein Diagramm, das eine Absorptionskurve einer Disazoverbindung (3) gemäß der vorliegenden Erfindung zeigt.

Fig. 4 ist ein Diagramm, das eine Absorptionskurve einer Vergleichs-Disazoverbindung (4) zeigt.

Fig. 5 ist ein Diagramm, das eine Absorptionskurve einer Disazoverbindung (5) gemäß der vorliegenden Erfindung zeigt.

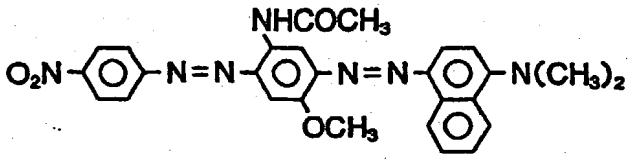
In diesen Figuren ist die Einheit der Ordinate "Absorption (-Log T)", T: Lichtdurchlaßgrad.

Die Erfinder bemühten sich, eine Polyazoverbindung zu entwickeln, die in der Lage ist, effektiv Strahlen des nahen Infrarotbereichs zu absorbieren und die aus leicht erhältlichen Rohmaterialien hergestellt werden kann und kamen entsprechend zu der vorliegenden Erfindung.

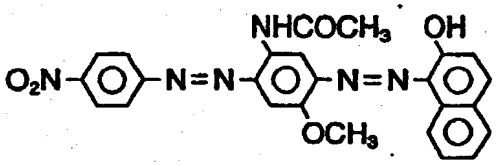
Die vorliegende Erfindung zeigt (1) eine Polyazoverbindung, die Strahlen des nahen Infrarotbereichs absorbiert, die mindestens eine -OH-Gruppe oder mindestens eine von einer -OH-Gruppe an einer p-Position der Azogruppe in dem Molekül der Polyazoverbindung abgeleiteten Gruppe enthält und (2) ein Verfahren für die Herstellung einer Polyazoverbindung wie in (1) beschrieben, enthaltend Diazotieren einer substituierten oder unsubstituierten aromatischen monozyklischen oder polyzyklischen Verbindung oder heterozyklischen Verbindung, wobei jede eine diazotierbare primäre Aminogruppe hat, und nachfolgendes Kuppeln der sich ergebenden Diazokomponente mit einer Azokomponente, die eine diazotierbare primäre Aminogruppe hat, wobei die letztere Azokomponente eine solche ist, daß eine -OH-Gruppe oder eine Gruppe abgeleitet von einer -OH-Gruppe an der p-Position der Azogruppe zugegen ist, die sich aus der Azokomponente ergibt.

Die von der -OH-Gruppe abgeleiteten Gruppen sind die Gruppen -OR, -OOCR, wobei R CH_3, C_2H_5, C_4H_9 etc. ist. Entsprechend dem oben beschriebenen Herstellungsverfahren kann die erfindungsgemäße Verbindung durch an sich bekannte Verfahren hergestellt werden.

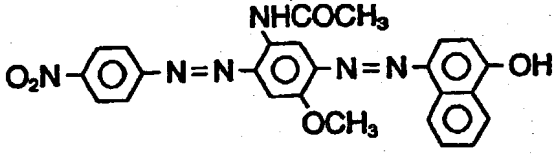
In der Polyazoverbindung gemäß der vorliegenden Erfindung ist es wichtig, eine Azoverbindung auf eine solche Art auszuwählen, daß die Azoverbindung mindestens zwei Azogruppen in ihrem Molekül hat und eine -OH-Gruppe oder eine Gruppe, abgeleitet von einer -OH-Gruppe an der p-Position der Azogruppe zugegen ist. Wenn diese Bedingungen gegeben sind, zeigt die Polyazoverbindung Absorption in einem Bereich des nahen Infrarots. Dies ist offensichtlich durch den Vergleich von den folgenden drei Disazoverbindungen in Hinblick auf die Absorptionskurven von Licht der Disazoverbindungen.



(1)



(2)

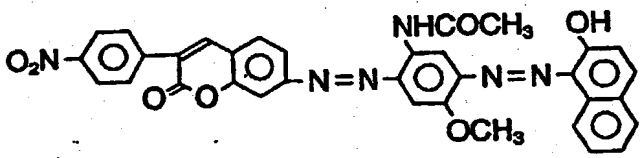


(3)

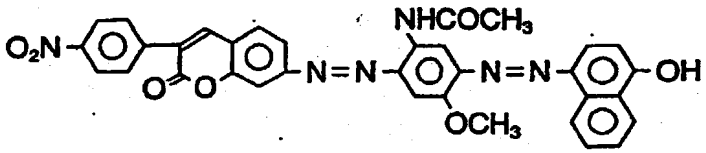
Fig. 1 zeigt eine Absorptionskurve von Licht einer Disazoverbindung, dargestellt durch Formel (1), **Fig. 2** zeigt die Absorptionskurve von Formel (2) und **Fig. 3** zeigt die Absorptionskurve von Formel (3) (welche im folgenden entsprechend als Disazoverbindungen (1), (2) bzw. (3) bezeichnet werden).

Wie aus **Fig. 1** bis 3 offensichtlich, werden in den Absorptionskurven der Disazoverbindungen (1) und (2) stärkere Absorptionen im sichtbaren Bereich (400 bis 700 nm) aufgefunden, aber keine Absorptionen werden im Bereich des nahen Infrarots aufgefunden (700 bis 1000 nm). Andererseits kann in der Absorptionskurve der Disazoverbindung (3) kaum eine Absorption im sichtbaren Bereich aufgefunden werden, während eine stärkere Absorption statt dessen im Bereich des nahen Infrarots aufgefunden wird.

Ähnliche Phenomene können bei den folgenden Azoverbindungen aufgefunden werden. **Fig. 4** und **Fig. 5** zeigen Absorptionskurven von Licht der Disazoverbindung (4) und (5):



(4)



(5)

Wie aus ihren Absorptionskurven offensichtlich ist, wird im Falle der Disazoverbindung (4) eine stärkere Absorption im sichtbaren Bereich (400 bis 700 nm) aufgefunden, aber keine Absorption wird im Bereich des nahen Infrarots (700 bis 1000 nm) in **Fig. 4** aufgefunden. Andererseits verschwindet in der Absorptionskurve der Disazoverbindung (5) eine Absorption des sichtbaren Bereichs im wesentlichen, während eine stärkere Absorption statt dessen im Bereich des nahen Infrarots in **Fig. 5** aufgefunden wird.

Diese Unterschiede werden durch die -OH-Gruppen, die an der p-Position der Azogruppe in den Disazoverbindungen (3) und (5) gegenwärtig sind, verursacht und dieses Phenomen wurde als erstes durch die Erfinder festgestellt.

Die Disazoverbindungen (1), (2) und (3) können zum Beispiel leicht durch die folgenden Verfahren hergestellt werden. Hierbei wird 4-Nitroanilin auf herkömmliche Weise diazotiert, mit 3-Amino-4-methoxyacetanilid in Säure gekuppelt und die Aminogruppe der sich ergebenden Monoazoverbindung wird weiter diazotiert. Dann wird die diazotierte Verbindung einer Kupplung mit 1-(N,N-Dimethylamino)naphthalen in Säure im Falle von der Disazoverbindung (1), mit β-Naphthol im Falle der Disazoverbindung (2) bzw. α-Naphthol im Falle der Disazoverbindung (3) im Alkalischen un-

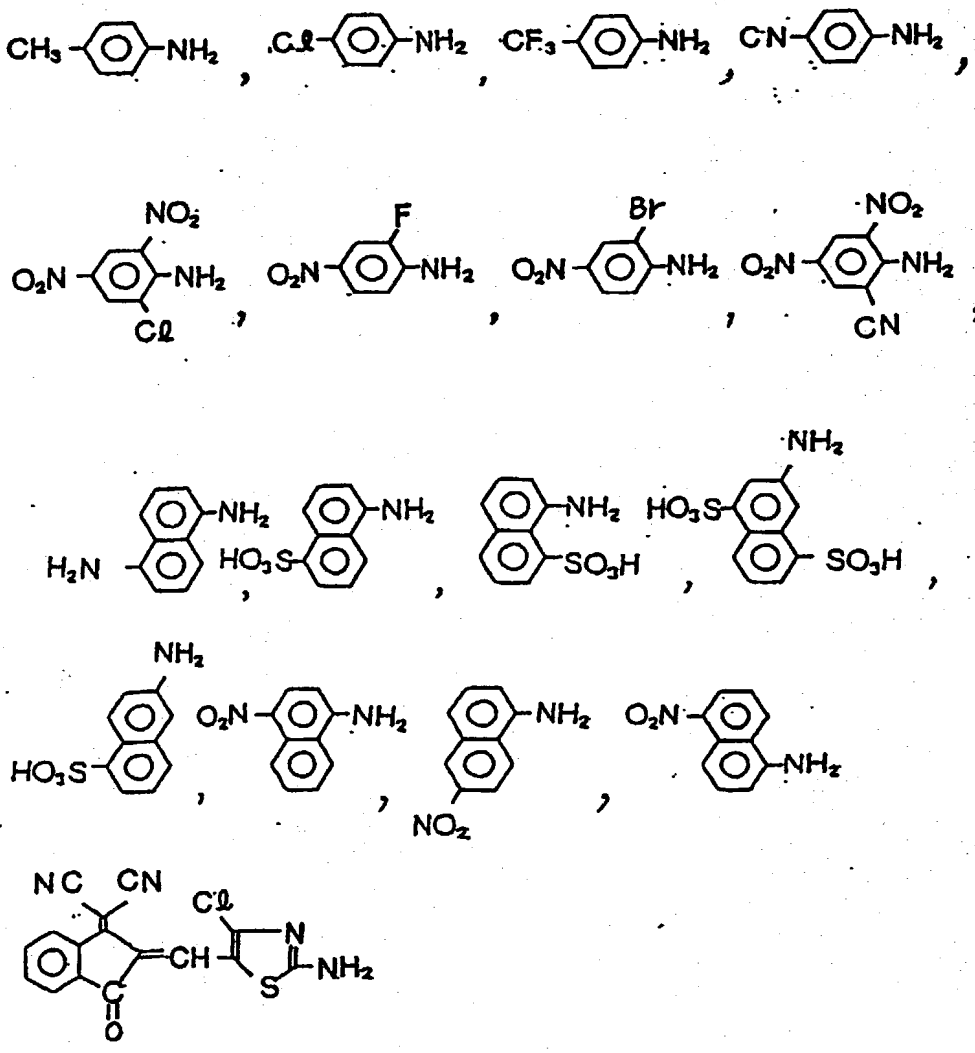
terzogen.

Es wurde bestätigt, daß die physikalischen Konstanten der oben beschriebenen Disazoverbindung (3) diejenigen einer Verbindung mit Strukturformel (III) in Tabelle 1 in den folgenden Beispielen sind und die Disazoverbindung (5) hat als physikalische Konstanten einen Schmelzpunkt von 278,0 bis 281,3°C, ein λ m (DMF) von 830 nm und einen molaren Absorptionskoeffizienten von 3.12×10^4.

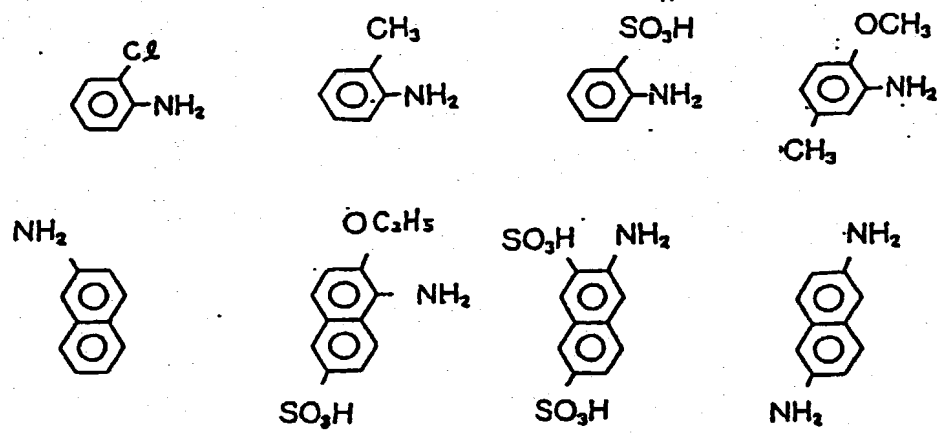
Von den Polyazoverbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung werden Verbindungen, dargestellt durch die folgenden Strukturformeln (III), (V), (XXVI) etc., die leicht hergestellt werden können und die einen höheren molaren Absorptionskoeffizienten haben, vorzugsweise verwendet.

Disazoverbindungen, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, können weitreichend ausgewählt werden, das heißt aus substituierten oder unsubstituierten aromatischen monozyklischen oder polyzyklischen Verbindungen, die mindestens eine diazotierbare primäre Aminogruppe haben, die heterozyklische oder alizyklische Gruppen haben können. Typische Beispiel des primären Amins beinhalten Aniline, Naphthylamine, Benzidine, 4,4'-Diaminostilbene, 2-Aminobenzothiazole (oder Oxazole oder Imidazole), Aminoanthraquinone, Aminocumarine oder Derivate von diesen. Typische Beispiele von anderen Substituenten als die diazotierbare primäre Aminogruppe beinhalten Halogenatome, unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppen, unsubstituierte oder substituierte Alkenylgruppen, unsubstituierte oder substituierte Alkoxylgruppen, unsubstituierte oder substituierte Phenoxygruppen, Acetylaminogruppen, mono- oder Dialkylsubstituierte Aminogruppen, mono- oder Dihydroxyalkyl-substituierte Aminogruppen, unsubstituierte oder substituierte Phenylaminogruppen, Nitrogruppen, Cyangruppen, Carboxylgruppen, Carboxyamidgruppen, Sulfonsäuregruppen, Sulfonylamide und ähnliche. Eine oder mehrere oder verschiedene Kombinationen dieser Gruppen können gleichzeitig beinhaltet sein.

Typische Beispiele der oben beschriebenen Verbindungen sind im folgenden gezeigt, wobei andere primäre Amine als in den Beispielen verwendet, angegeben sind.



Typische Beispiele der Verbindung, die eine andere als in den Beispielen verwendete, diazotierbare primäre Aminogruppe haben, sind die folgenden:



Die erste Azoverbindung, die mit der oben beschriebenen Diazoverbindung gekuppelt wird, kann in einem breiteren Bereich ausgewählt werden. Diese Azoverbindungen sollten jedoch aus denjenigen ausgewählt werden, die eine primäre Aminogruppe oder einen Substituenten haben, der in eine primäre Aminogruppe umgewandelt werden kann, die mit einer Diazoverbindung gekuppelt werden kann und dann weiter diazotiert werden kann.

Auf ähnliche Weise kann die Diazoverbindung mit zweiten oder dritten Azokomponenten gekuppelt werden, die die oben genannten Bedingungen erfüllen, um Disazo-, Trisazo- oder Tetrakisazo-Verbindungen zu formen, aber es ist für die endgültige Azoverbindung nötig, daß eine solche Auswahl getroffen wird, daß eine -OH-Gruppe oder eine Gruppe abgeleitet von einer -OH-Gruppe an der p-Position der Azogruppe gegenwärtig ist, die durch Kupplung der Azokomponente gebildet wird.

Polyazoverbindungen, die so hergestellt sind, daß sie die oben beschriebenen Bedingungen erfüllen, wobei jede eine starke Absorption in einem Bereich des nahen Infrarotbereichs hat, können als Absorber des nahen Infrarots bei optischen Aufnahmemedien wie zum Beispiel CD's, Laserdisks, optischen Speicherplatten (OMC's), Laserspeicherkarten (OC's), etc., Flüssigkristall-Displays (LCD's), optischen Buchstabenlesevorrichtungen, Filtern, die Strahlung des nahen Infrarotbereichs absorbieren, Lichtwärmewandlungsagentien wie zum Beispiel thermosensitiven Transfermaterialien, wärmesensitiven Papieren, Thermostanzmaterialien, photoleitenden Materialien, Wärmestrahlen abschirmenden Agentien für Kraftfahrzeuge und Baumaterialien und ähnliches verwendet werden.

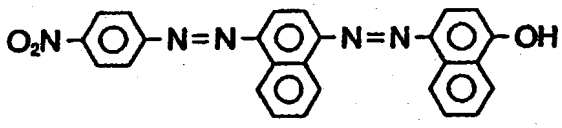
Beispiele

Die vorliegende Erfindung wird nun anhand der folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele genauer erläutert, ohne daß diese einschränkend wirken sollen.

λ max (DMF), wie in den Beispielen gezeigt, zeigt einen Wellenlängenpeak einer Absorptionskurve und DMF ist ein Lösungsmittel (Dimethylformamid), das für die Messung verwendet wird. ε ist ein molekularer Extinktionskoeffizient (molarer Absorptionskoeffizient), der eine Absorption pro molarer Konzentration darstellt, das heißt ein Index der Absorptionsfähigkeit, gemessen durch Verwendung eines selbstaufzeichnenden Spektrophotometers (HITACHI V-2010 Typ – Handelsname) als Meßvorrichtung des Extinktionskoeffizienten.

Beispiel 1

Synthese von:

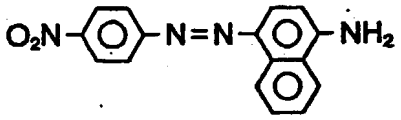


1) Diazotierung von 4-Nitroanilin und Kupplung desselben mit 1-Naphthylamin

4,1 g (0,03 mol) 4-Nitroanilin wurde zu einer gemischten Lösung von 12 ml 35%iger Salzsäure und 100 ml Wasser zugegeben, erwärmt und aufgelöst und auf eine Temperatur von 8 bis 10°C abgekühlt. 2,3 g (0,033 mol) Natriumnitrit wurde in einer geringen Menge Wasser unter Rühren und Halten der Mischung auf der oben beschriebenen Temperatur aufgelöst, schrittweise zu dieser zugegeben und in etwa drei Stunden lang bei derselben Temperatur gerührt; das verbleibende Natriumnitrit wurde mit Sulfamidsäure entfernt, um so eine diazotierte Lösung von 4-Nitroanilin zu erhalten.

Andererseits wurden 4,7 g (0,033 mol) 1-Naphthylamin in 20 ml DMSO (Dimethylsulfoxid) aufgelöst, zu welchem die oben beschriebene diazotierte Lösung zugegeben wurde, während sie auf einer Temperatur von 5 bis 10°C und einem pH von 3 bis 4 mit Natriumacetat gehalten wurde, und die Kupplungsreaktion wurde drei Stunden lang ausgeführt. Dann wurde die Mischung unter Verwendung von Sodaasche, um einen schwach alkalischen pH einzustellen, auf 80°C erwärmt und man ließ sie zum Abkühlen stehen. Die sich daraus ergebende Monoazoverbindung wurde abgefiltert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Produkt betrug 8,6 g, also eine Ausbeute von 98%.

2) Diazotierung von



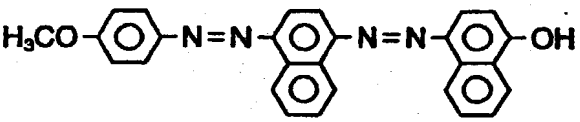
und Kupplung mit 1-Naphthol

2,0 g (0,0068, mol) der oben beschriebenen Monoazoverbindung, die in 1) erhalten wurde, wurden in 250 ml DMSO aufgelöst, zu welchem 15 ml 35%iger Salzsäure zugegeben wurde, und eine äquivalente Menge von Natriumnitrit, gelöst in einer geringen Menge Wasser, wurde unter Rühren bei einer Temperatur von 15 bis 20°C zugegeben, und die Diazotierung wurde dann bei der oben beschriebenen Temperatur in etwa fünf Stunden lang durchgeführt.

Andererseits wurden 1,1 g (0,0076 mol) 1-Naphthol in 200 ml Wasser mit einem Äquivalent an Natriumhydroxid aufgelöst, zu welchem 12 g Sodaasche zugegeben wurde und die oben beschriebene diazotierte Lösung wurde tropfenweise unter Rühren bei 5 bis 10°C zugegeben. Die gesamte Mischung wurde in leicht basischem Milieu gehalten, bei 15 bis 20°C fünf Stunden lang gerührt und auf 80°C erwärmt, um die Kupplungsreaktion zu vervollständigen. Nachdem man dann die Mischung zum Abkühlen stehen ließ, wurde der Feststoffgehalt abgefiltert und mit Wasser gewaschen sowie weiter mit einer geringen Menge Ethanol gewaschen und getrocknet, um so 2,3 g einer schwarzen und violetten pulverförmigen Disazoverbindung, dargestellt durch die obige Formel, zu erhalten.

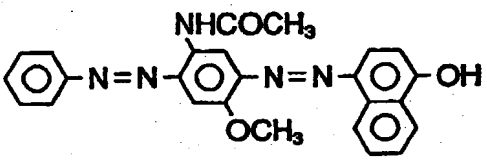
Diese Verbindung hatte die folgenden Eigenschaften: Schmelzpunkt: 239 bis 243,2°C, λ max (DMF): 839 nm und ε: $6{,}31\times10^4$, sie zeigte eine starke Absorption im Bereich des nahen Infrarots und konnte als Absorber für Strahlen des nahen Infrarots verwendet werden.

Wenn eine ähnliche Reaktion unter Verwendung eines Äquivalents von 4-Anisidin anstelle von 4-Nitroanilin in diesem Beispiel durchgeführt wurde, wurde eine Disazoverbindung, dargestellt durch die folgende Formel, mit den folgenden Eigenschaften erhalten: Schmelzpunkt: 123,1 bis 126,2°, λ max (DMF): 704 nm und ε: $2{,}77\times10^4$. Diese Verbindung konnte ebenfalls als Absorbierungsagens für Strahlen des nahen Infrarots verwendet werden.



Beispiel 2

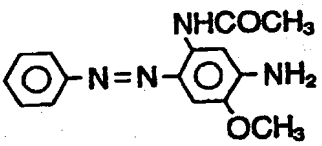
Synthese von:



1) Diazotierung von Anilin und Kupplung mit 3-Amino-4-methoxy-acetanilid

4,7 g (0,05 mol) Anilin wurde auf herkömmliche Weise in Säure diazotiert. Andererseits wurden 9,0 g (0,05 mol) 3-Amino-4-methoxyacetanilid in 20 ml 35%iger Salzsäure und 200 ml Wasser aufgelöst, zu welchem eine diazotierte Lösung von Anilin dann unter Rühren bei einer Temperatur von 5 bis 10° zugegeben wurde. Gleichzeitig wurde die Reaktionslösung auf einen pH von 3 bis 4 mit Natriumacetat gehalten und einer Kupplungsreaktion bei der oben beschriebenen Temperatur drei Stunden lang unterzogen. Die Reaktionslösung wurde auf einen pH leichter Alkalinität mit Sodaasche gehalten und auf 80°C erwärmt, um die Reaktion zu vervollständigen. Man ließ dann das Produkt zum Abkühlen stehen und die sich ergebende Monoazoverbindung wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

2) Diazotierung von:



und Kupplungsreaktion mit 1-Naphthol

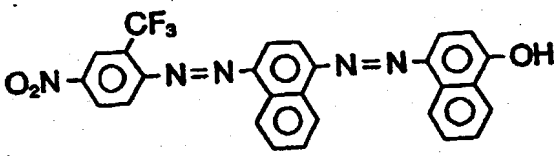
2,8 g (in etwa 0,01 mol) der oben beschriebenen Monoazoverbindung, die in 1) erhalten wurde, wurden in 250 ml DMSO aufgelöst, zu welchem 15 ml 35%iger Salzäure zugegeben wurden und eine äquivalente Menge von Natriumnitrit, aufgelöst in einer geringen Menge von Wasser, wurde unter Rühren bei einer Temperatur von 15 bis 20°C zugegeben, und die Diazotisierung wurde so bei der oben beschriebenen Temperatur fünf Stunden lang durchgeführt.

Andererseits wurden 1,6 g (0,011 mol) 1-Naphthol in 200 ml Wasser mit einem Äquivalent an Natriumhydroxid aufgelöst, zu welchem 10 g Sodaasche zugegeben wurden und die oben beschriebene diazotierte Lösung wurde tropfenweise unter Rühren bei 5 bis 10°C zugegeben. Die ganze Mischung wurde bei leichter Basizität gehalten, bei 15 bis 20°C

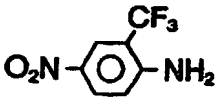
fünf Stunden lang gerührt und auf 80°C erwärmt, um die Kupplungsreaktion zu vervollständigen. Nachdem man die Mischung dann zum Abkühlen stehen ließ, wurde der Feststoffgehalt abfiltriert und mit Wasser gewaschen sowie weiterhin mit einer geringen Menge an Ethanol gewaschen und getrocknet, um so eine pulverförmige Disazoverbindung, dargestellt durch die oben genannte Formel, zu erhalten, die die Eigenschaften hatte: Schmelzpunkt: 119,5 bis 122,3°C, λ max (DMF): 713 nm und ε: $2{,}23\times10^4$.

Beispiel 3

Synthese von:



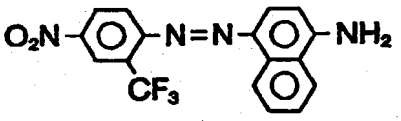
1) Diazotierung von



und Kupplung mit 1-Naphthylamin

2,6 g (0,01 mol) 2-Trifluoromethyl-4-nitroanilin wurde in 20 ml konzentrierter Salpetersäure aufgelöst, zu welcher 3,5 g (0,011 mol) 40%iger Nitrosyl-Salpetersäure bei 0 bis 5°C zugegeben wurde, und die Mischung wurde schrittweise erwärmt und bei 15 bis 20°C drei Stunden lang gerührt, um die Diazotierung durchzuführen. Andererseits wurden 1,58 g (0,011 mol) 1-Naphthylamin in 300 ml Wasser aufgelöst, zu welchem 3 g Sulfamidsäure zugegeben wurde und die oben beschriebene diazotierte Lösung wurde tropfenweise unter Rühren bei einer Temperatur von 0 bis 5°C zugegeben. Gleichzeitig wurde die Reaktionsmischung auf einem pH von 3 bis 4 mit Natriumacetat gehalten, schrittweise erwärmt und bei Raumtemperatur drei Stunden lang gerührt. Dann wurde die Mischung mit Natriumhydroxid auf einen pH von 7 bis 8 neutralisiert und auf 80°C erwärmt, um die Kupplungsreaktion zu vervollständigen. Die sich daraus ergebende Monoazoverbindung wurde filtriert, ausreichend mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 3,4 g (Ausbeute 94,4%), Schmelzpunkt 238,2 bis 241,5°C.

2) Diazotierung von:



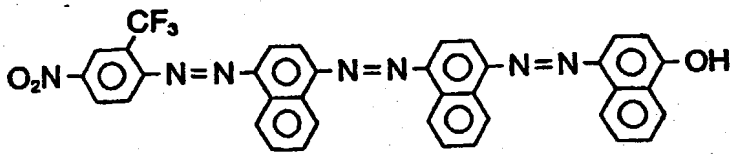
und Kupplung mit 1-Naphthol

4,3 g (0.012 mol) der oben beschriebenen Monoazoverbindung, die in 1) erhalten wurde, wurde in 150 ml DMSO aufgelöst, zu welchem 20 ml von 35%ig-konzentrierter Salzsäure zugegeben wurde, um das Hydrochlorid zu bilden und 1,4 g Natriumnitrit, aufgelöst in 20 ml Wasser, wurde tropfenweise unter Rühren bei 15 bis 20°C zugegeben. Die Diazotierungsreaktion wurde so bei derselben Temperatur drei Stunden lang durchgeführt und das überschüssige Nitrit wurde dann mit Sulfamidsäure entfernt.

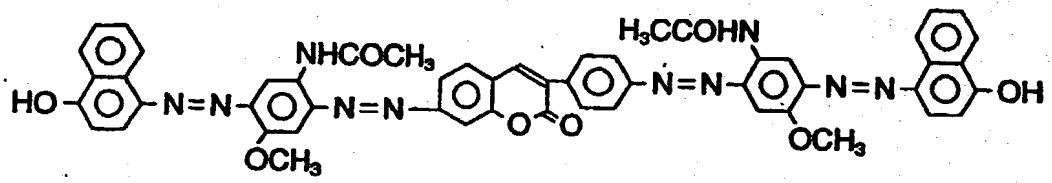
Andererseits wurden 2,0 g (0,014 mol) 1-Naphthol in 200 ml Wasser mit einer geringen Menge an Natriumhydroxid aufgelöst, zu welchem 20 g Sodaasche zugegeben wurde und die oben beschriebene diazotierte Lösung wurde tropfenweise unter Rühren bei 5 bis 10°C zugegeben. Die Mischung wurde schrittweise erwärmt, bei Raumtemperatur fünf Stunden lang gerührt, auf 90°C erwärmt und dann ließ man sie zum Abkühlen stehen. Der Feststoffgehalt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, weiterhin mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

Das so erhaltene Pulver war eine Disazoverbindung, die Strahlen des nahen Infrarots absorbiert, dargestellt durch die oben genannte Formel und hatte die Eigenschaften: Schmelzpunkt: 186,1 bis 189,2°C, λ max (DMF): 863 nm und ε: $3{,}54\times10^4$.

In diesem Beispiel 2) wurde vor der Kupplungsreaktion mit 1-Naphthol die Monoazoverbindung nochmals mit 1-Naphthylamin unter sauren Bedingungen gekuppelt und die sich ergebende Disazoverbindung wurde einer weiteren Diazotierung der therminalen Aminogruppe unterzogen und dann einer Kupplung mit 1-Naphthol unter alkalischen Bedingungen, um so eine Trisazoverbindung, dargestellt durch die folgende Formel und mit einer starken Absorption für einen Bereich des Lichts im nahen Infrarot, zu erhalten.



Beispiel 4



1) Tetrazotierung von 3-(4'-Aminophenyl)-7-aminocumarin und Kupplung mit 3-Amino-4-methoxyacetanilid

5,0 g 3-(4'-Aminophenyl)-7-aminocumann wurden in 100 ml DMSO aufgelöst, zu welchem 4.0 g Natriumnitrit, aufgelöst in 20 ml Wasser, zugegeben wurden, und dann wurde die gemischte Lösung zu einer Lösung bestehend aus 20 ml 35%iger Salzsäure und 100 ml Wasser bei 15 bis 20°C zugegeben und sechs Stunden lang bei derselben Temperatur gerührt, um eine Tetrazotierungsreaktion zu bewirken, gefolgt von dem Entfernen von überschüssigem Nitrit mit Sulfamidsäure.

Andererseits wurden 7,6 g 3-Amino-4-methoxyacetanilid in 100 ml DMSO aufgelöst und bei 15 bis 20°C gerührt, wozu dann die oben beschriebene tetrazotierte Lösung zugegeben wurde, gefolgt durch fünf Stunden lange Umsetzung bei derselben Temperatur. Während der gleichen Zeit wurde die Reaktionsmischung auf einen pH von 3 bis 4 mit Natriumacetat gehalten. Die Reaktionslösung wurde dann in schwach alkalischem Milieu bei einem pH von 8 bis 9 mit Sodaasche gehalten und schrittweise auf 80°C erwärmt, um die Kupplungsreaktion zu vervollständigen. Man ließ das Produkt zum Abkühlen stehen und die sich ergebene Disazoverbindung wurde abgefiltert, nacheinander mit Wasser und Ethanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 12,0 g (94,5%).

2) Tetrazotierung einer Disazoverbindung, erhalten in 1), und Kuppeln mit 1-Naphthol

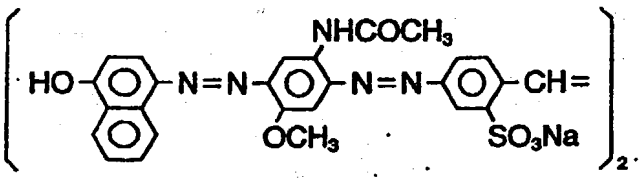
1,27 g der Disazoverbindung, die in 1) erhalten wurde, wurde in 200 ml DMSO aufgelöst, zu welchem 20 ml einer 35%igen Salzsäure zugegeben wurde, um das Hydrochlorid zu bilden und 0,6 g Natriumnitrit, aufgelöst in 5 ml Wasser, wurde tropfenweise unter Rühren bei 15 bis 20°C zugegeben, um eine Tetrazotierung zu bewirken.

Andererseits wurden 0,63 g 1-Naphthol in 150 ml Wasser mit einer geringen Menge Natriumhydroxid aufgelöst, zu welchem die oben beschriebene tetrazotierte Lösung tropfenweise bei einer Temperatur von maximal 10°C zugegeben wurde. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur sechs Stunden lang gerührt, dann auf 80°C erwärmt und dann ließ man sie zum Abkühlen stehen. Der so erhaltene Feststoffgehalt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, weiterhin mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

Das so erhaltene tiefviolette Pulver [1,55 g (82.0%)) war eine Tetrakisazoverbindung, dargestellt durch die oben genannte Formel, und hatte die Eigenschaften: Schmelzpunkt: 261 bis 264,2°C, λ max (DMF): 803 nm und ε: 371×10^4.

Beispiel 5

Synthese von:



1) Tetrazotierung von 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure und Kupplung mit 3-Amino-4-methoxyacetanilid

3,7 g 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure (DAS) wurden in 100 ml Wasser dispergiert und darin aufgelöst, wobei es leicht alkalisch mit Sodasche gehalten wurde, zu welchem 1,5 Natriumnitrit aufgelöst in einer geringen Menge Wasser zugegeben wurde. Andererseits wurden 10 ml 35%iger Salzsäure in 100 ml Wasser aufgelöst und bei 5 bis 10°C gerührt, zu welchem die oben beschriebene gemischte Lösung von DAS und Natriumnitrit tropfenweise zugegeben wurde. Die Tetrazotierungsreaktion wurde dann bei derselben Temperatur drei Stunden lang ausgeführt und überschüssiges Nitrit wurde mit Sulfamidsäure entfernt.

3,8 g 3-Amino-4-methoxyacetanilid wurde in 20 ml DMSO aufgelöst und bei 5 bis 10°C gerührt, wozu die oben beschriebene tetrazotierte Lösung tropfenweise zugegeben wurde. Gleichzeitig wurde die Reaktionsmischung auf einen pH von 3 bis 4 mit Natriumacetat gehalten und bei der oben beschriebenen Temperatur fünf Stunden lang gehalten. Dann wurde die Mischung mit Natriumhydroxid behandelt, um den pH in 7 bis 8 umzuwandeln, auf 80°C erwärmt, um die

Kupplungsreaktion zu vervollständigen und dann einem Aussalzen mit 5% NaCl unterzogen, basierend auf dem Gesamtgewicht, um eine Verbindung niederzuschlagen, die dann bei Raumtemperatur filtriert und getrocknet wurde.

2) Tetrazotierung der Disazoverbindung, erhalten in 1), und Kuppeln mit 1-Naphthol

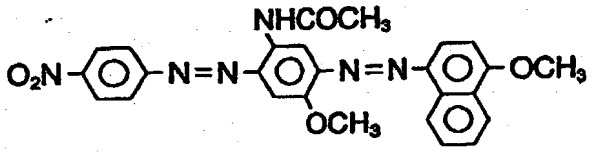
3,4 g der Disazoverbindung, die in 1) erhalten wurde, wurden in 100 ml Wasser mit Sodaasche aufgelöst, um ein leicht alkalisches Milieu zu erhalten, zu welchem 0,7 g Natriumnitrit, aufgelöst in einer geringen Menge Wasser, weiterhin zugegeben wurde. Andererseits wurde eine Lösung, bestehend aus 5 ml 35%iger Salzsäure und 100 ml Wasser bei 5 bis 10°C gerührt, zu welchem die oben beschriebene gemischte Lösung einer Disazoverbindung und Natriumnitrit tropfenweise zugegeben wurde. Die Mischung wurde dann drei Stunden lang bei in etwa 10°C gerührt, um die Tetrazotierung der Disazoverbindung zu vervollständigen und überschüssiges Nitrit wurde mit Sulfamidsäure entfernt.

1,5 g 1-Naphthol wurde in 100 ml Wasser mit Natriumhydroxid aufgelöst, um es leicht alkalisch zu machen, zu welchem 5 g Sodaasche weiterhin zugegeben wurde. Zu dieser Mischung wurde tropfenweise die oben beschriebene tetrazotierte Lösung unter Rühren bei einer Temperatur von maximal 10°C zugegeben. Die Mischung wurde weiterhin bei Raumtemperatur mehrere Stunden lang gerührt und dann auf 80°C erwärmt, um die Kupplungsreaktion zu vervollständigen. Die Mischung wurde dann einem Aussalzen mit 5% NaCl, basierend auf dem gesamten Gewicht, unterzogen und nachdem man sie zum Abkühlen stehen ließ, wurde ein niedergeschlagener tiefvioletter Feststoff abfiltriert und getrocknet, um 3,8 g eines Pulvers zu erhalten.

Die so erhaltene Tetrakisazoverbindung war eine wasserlösliche Verbindung, die Strahlen des nahen Infrarots absorbierte, von λ max (DMF): 749 nm und ε: $2{,}42\times10^4$.

Beispiel 6

Synthese von:



4,8 g der Disazoverbindung, dargestellt durch Formel (3), wurde in 300 ml DMSO aufgelöst, zu welchem 20 ml einer 10%igen Natriumcarbonatlösung zugegeben wurden und unter Rühren bei 100°C wurden 3,0 g Dimethylschwefelsäure tropfenweise zugegeben. Die Mischung wurde weiterhin bei derselben Temperatur drei Stunden lang gerührt. Nachdem man sie zum Abkühlen stehen ließ, wurden die niedergeschlagenen Kristalle abfiltriert, mit Wasser und dann mit Ethanol gewaschen und getrocknet, um eine Disazoverbindung, dargestellt durch die oben beschriebene Formel, zu erhalten.

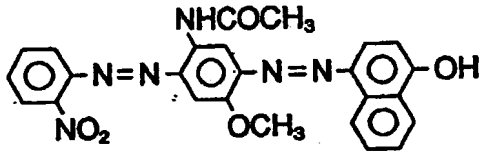
Die sich ergebende Disazoverbindung hatte Absorptionseigenschaften im nahen Infrarot und zeigte: Schmelzpunkt: 212,5 bis 217,5°C, λ max (DMF): 831 nm und ε: $2{,}10\times10^4$.

Auf ähnliche Weise wurden Polyazoverbindungen, wie in der folgenden Tabelle 1 gezeigt, synthetisiert, die eine starke Absorption für Licht des Bereichs des nahen Infrarots haben und die daher für verschiedenste Verwendungszwecke als Absorber von nahen Infrarotstrahlen verwendet werden können.

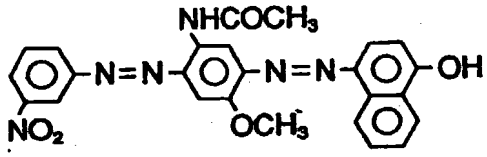
Tabelle 1

Strukturformel	Schmelzpunkt (°C)	λ max (DMF) (nm)	molare Absorptions-koeffizienten (ε)
(I)	217,0-220	777	$3,27 \times 10^4$
(II)	220,1-223,4	726	$0,56 \times 10^4$
(III)	241,5-247,1	830	$5,28 \times 10^4$
(IV)	169,2-173,2	842	$2,74 \times 10^4$
(V)	194,9-197	839	$9,54 \times 10^4$
(VI)	227,8-232,2	868	$1,01 \times 10^4$
(VII)	mindestens 350	887	$1,51 \times 10^4$
(VIII)	mindestens 350	700	$1,00 \times 10^4$
(IX)	189 - 192	825	$1,57 \times 10^4$
(X)	mindestens 350	719	$4,19 \times 10^4$
(XI)	219,3-222,2	780	$1,58 \times 10^4$
(XII)	203,6-207	725	$2,48 \times 10^4$
(XIII)	124,8-127,3	743	$0,69 \times 10^4$
(XIV)	mindestens 350	864	$1,63 \times 10^4$
(XV)	mindestens 350	755	$1,97 \times 10^4$
(XVI)	mindestens 350	725	$2,59 \times 10^4$
(XVII)	207,5-211,7	728	$3,91 \times 10^4$
(XVIII)	262,3-266,1	745	$1,94 \times 10^4$
(XIX)	207 - 215	811	$2,31 \times 10^4$
(XX)	mindestens 350	810	$1,51 \times 10$
(XXI)	286,0-289,3	830	$2,32 \times 10^4$
(XXII)	223,7-227,3	851	$2,22 \times 10^4$
(XXIII)	228,3-232,1	751	$4,05 \times 10^4$
(XXIV)	mindestens 350	769	$2,99 \times 10^4$
(XXV)	261-264,2	803	$3,71 \times 10^4$
(XXVI)	mindestens 350	755	$4,67 \times 10^4$

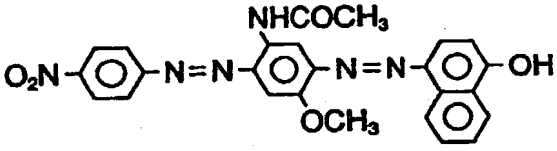
Verbindungen der Strukturformeln (I) bis (XXVI) in der oben beschriebenen Tabelle können wie folgt dargestellt werden:



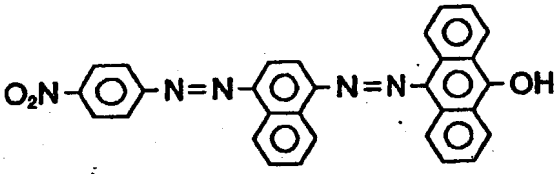
(I)



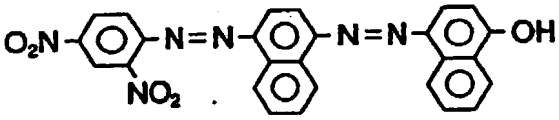
(II)



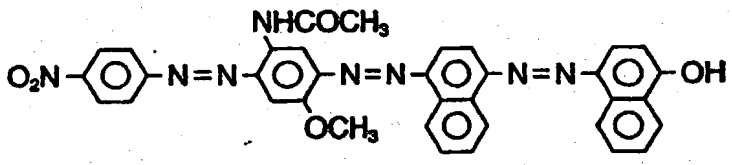
(III)



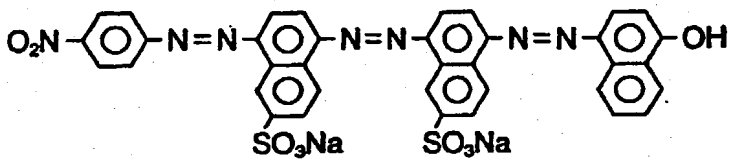
(IV)



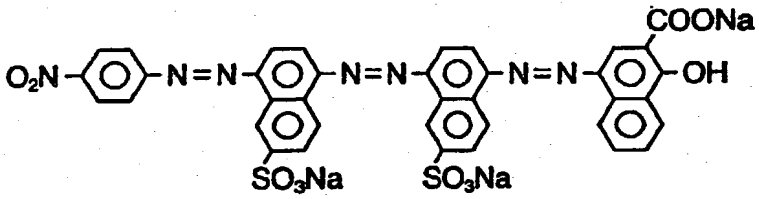
(V)



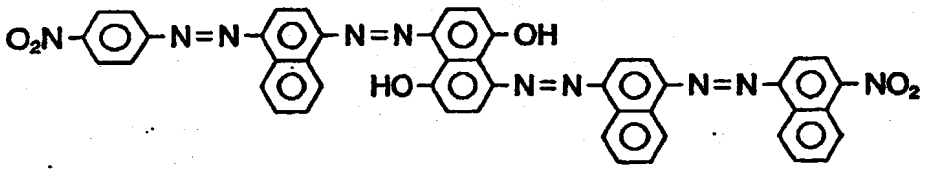
(VI)



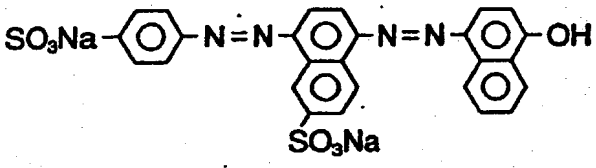
(VII)



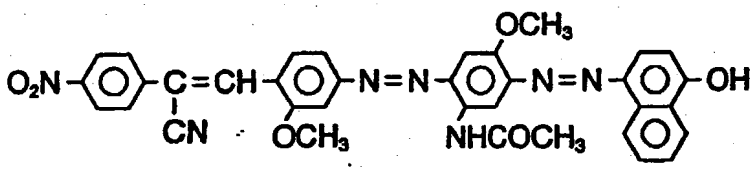
(VIII)



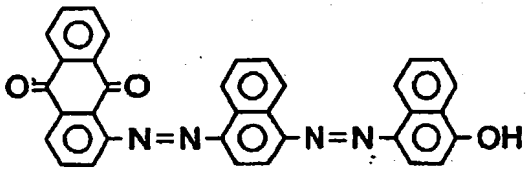
(IX)



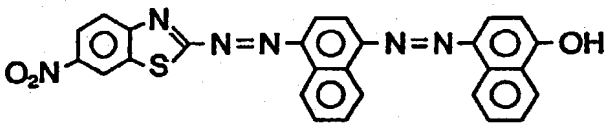
(X)



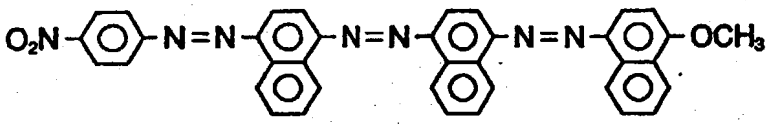
(XI)



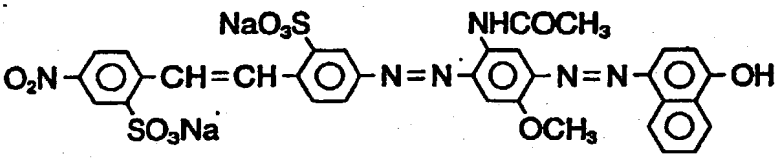
(XII)



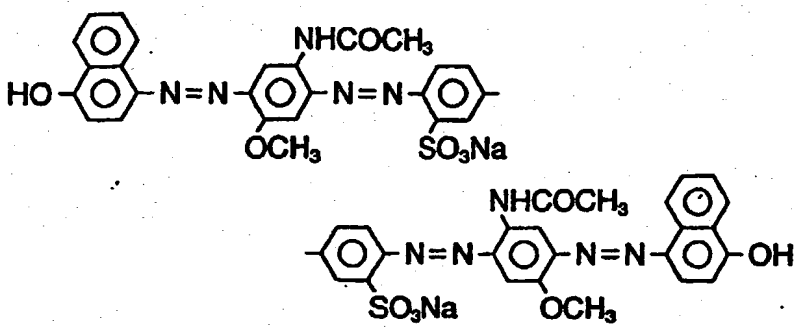
(XIII)



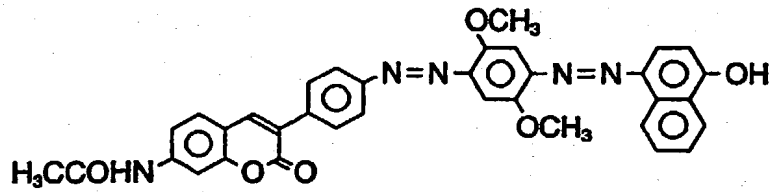
(XIV)



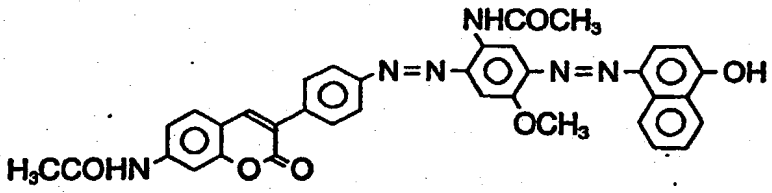
(XV)



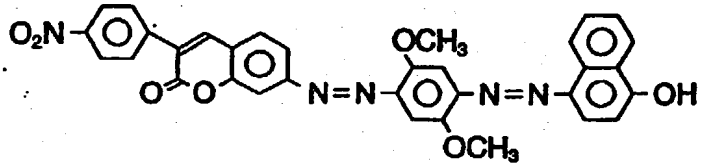
(XVI)



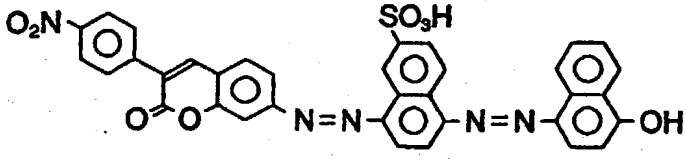
(XVII)



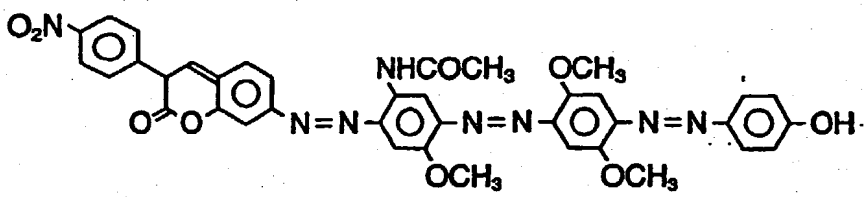
(XVIII)



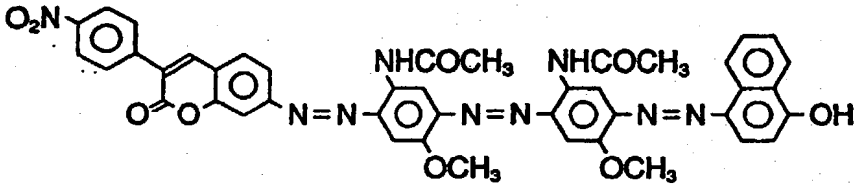
(XIX)



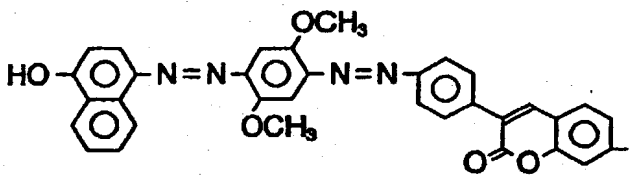
(XX)



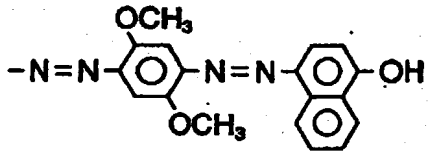
(XXI)

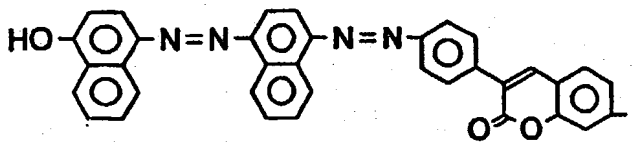


(XXII)

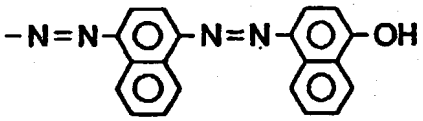


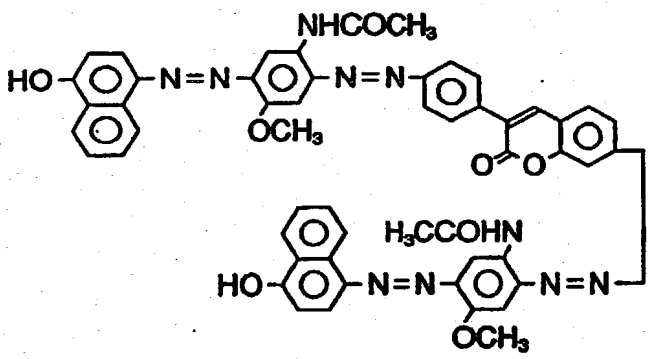
(XXIII)



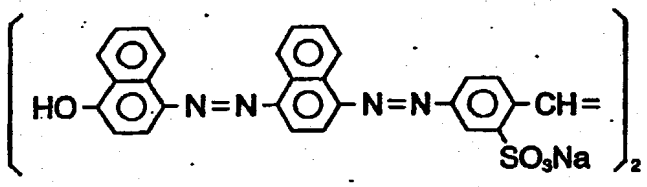


(XXIV)





(XXV)



(XXVI)

Die Polyazoverbindung gemäß der vorliegenden Erfindung, die Strahlen des nahen Infrarotbereichs absorbiert, synthetisiert wie oben beschrieben, kann verwendet werden, indem man sie verschiedenen Polymeren wie zum Beispiel acrylischen Harzen wie Polymethylmethacrylaten, Polystyrolen, Polyestern, Polycarbonaten, Polyamiden, Vinylpolymeren wie zum Beispiel Polyvinylchloriden, Polyvinylacetaten etc. oder Polyolefinen wie zum Beispiel Polyethylen, Polypropylen etc. zugibt und in eine geeignete Form bringt, zum Beispiel in Chips, Platten, Tafeln, Filmen, Garnen etc.

Vergleichsbeispiel 1

20 g Polymethylmethacrylat wurden in einem gemischten Lösungsmittel bestehend aus 30 g Aceton, 30 g Toluol und 26,7 g Dimethylformamid (DMF) aufgelöst, in welchem 0,2 g der im nahen Infrarot Strahlung absorbierenden Disazoverbindung, erhalten nach Beispiel 1, aufgelöst war, und die sich ergebende Lösung wurde in einen Film von 0,05 mm Dicke mittels eines Gießverfahrens geformt. Der Film ließ Licht des sichtbaren Bereichs gut durchtreten und absorbierte Licht des Bereichs des nahen Infrarots mit hoher Effizienz. Entsprechend konnte dieser Film für verschiedene Verwendungszwecke als Schnittfilter für Strahlen des nahen Infrarots verwendet werden.

Vergleichsbeispiel 2

Die Disazoverbindung gemäß der vorliegenden Erfindung, die strahlen des nahen Infrarots absorbiert, erhalten nach Beispiel 3, wurde in Methoxycellosolve aufgelöst, um eine Lösung mit einer Konzentration von 6% zu erhalten und auf ein Scheibensubstrat aus Polycarbonat aufgezogen, das eine Dicke von 1,2 mm, einen äußeren Durchmesser von 120 mm und einen inneren Durchmesser von 15 mm hatte, um eine Filmdicke von 120 nm zu ergeben. Dann wurde Gold

im Vakuum aufgedampft, um eine Filmdicke von 70 nm auf dem überzogenen Film zu ergeben und ein Harz eines Ultravioletstrahlen-aushärtenden Typs wurde weiterhin darauf aufgebracht, um einen überall-schützenden Überzugsfilm zu erhalten. Das so erhaltene optische Aufzeichnungsmedium hatte ein gutes Reflektionsvermögen in der nahen Infrarotzone ebenso wie stabile optische Eigenschaften.

Die vorliegende Erfindung hat die Vorteile, daß sie eine Polyazoverbindung aufzeigt, die effektiv Strahlen des nahen Infrarots absorbiert, die leicht unter Verwendung von erhältlichen Rohmaterialien hergestellt werden kann. Die Polyazoverbindung gemäß der vorliegenden Erfindung hat ein starkes Absorptionsvermögen im Bereich des nahen Infrarots, kann als Absorber im nahen Infrarot bei optischen Aufzeichnungsmedien wie zum Beispiel CD's, Laserdisks, OMC's, OC's etc., Flüssigkristalldisplays, optischen Schriftzeichenlesevorrichtungen, photoleitenden Materialien, Filtern, die nahe-Infrarotstrahlen absorbieren, Lichtwärmewandlungsagentien wie thermosensitiven Transfermaterialien, wärmesensitiven Papieren, Thermostanzmaterialien, Wärmestrahlenabschirmungsagentien für Autos und Baumaterialien und ähnlichem angewendet werden.

Patentansprüche

1. Polyazoverbindung, die Strahlen des nahen Infrarotbereichs absorbiert, enthaltend mindestens eine -OH-Gruppe oder mindestens eine Gruppe abgeleitet von einer -OH-Gruppe an der p-Position der Azogruppe in dem Molekül der Polyazoverbindung.

2. Verfahren zur Herstellung der Polyazoverbindung gemäß Anspruch 1, enthaltend Diazotierung einer substituierten oder unsubstituierten aromatischen monozyklischen oder polyzyklischen Verbindung oder heterozyklischen Verbindung, wobei jede eine diazotierbare primäre Aminogruppe hat, und nachfolgendes Kuppeln der sich ergebenden Diazoverbindung mit einer Azokomponente, die eine diazotierbare primäre Aminogruppe hat, wobei die letztere Azoverbindung eine solche ist, daß eine -OH-Gruppe oder eine Gruppe abgeleitet von einer -OH-Gruppe an der p-Position der Azogruppe, die aus der Azokomponente entsteht, zugegen ist.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

Nummer: DE 199 13 336 A1
Int. Cl.[6]: C 09 B 31/068
Offenlegungstag: 30. September 1999

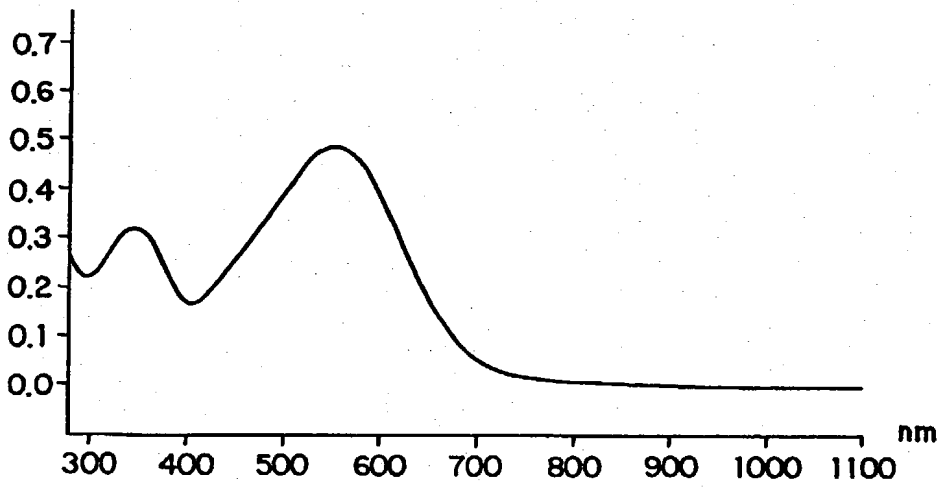


FIG. 1

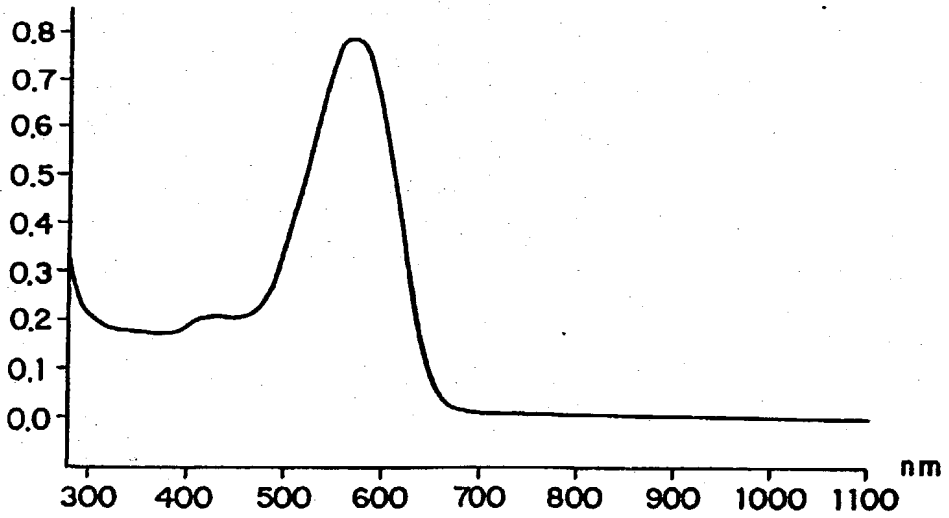


FIG. 2

Nummer: DE 199 13 338 A1
Int. Cl.[6]: C 09 B 31/068
Offenlegungstag: 30. September 1999

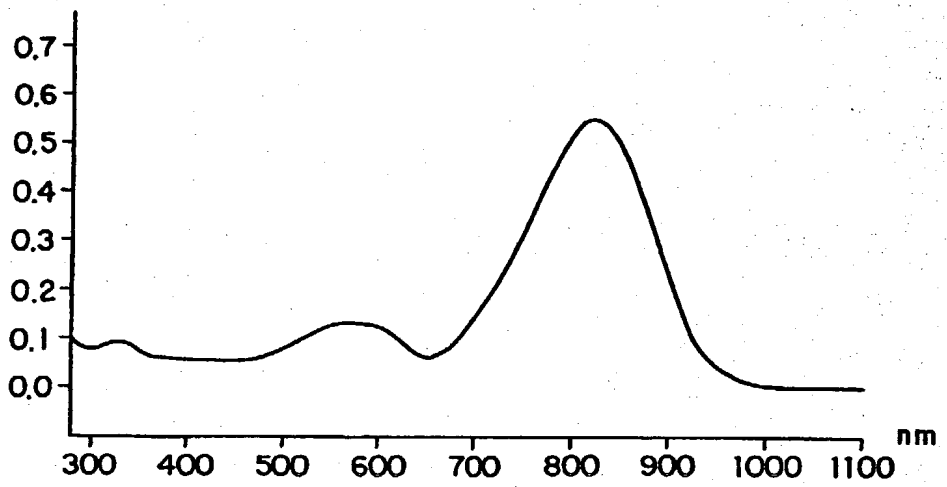


FIG. 3

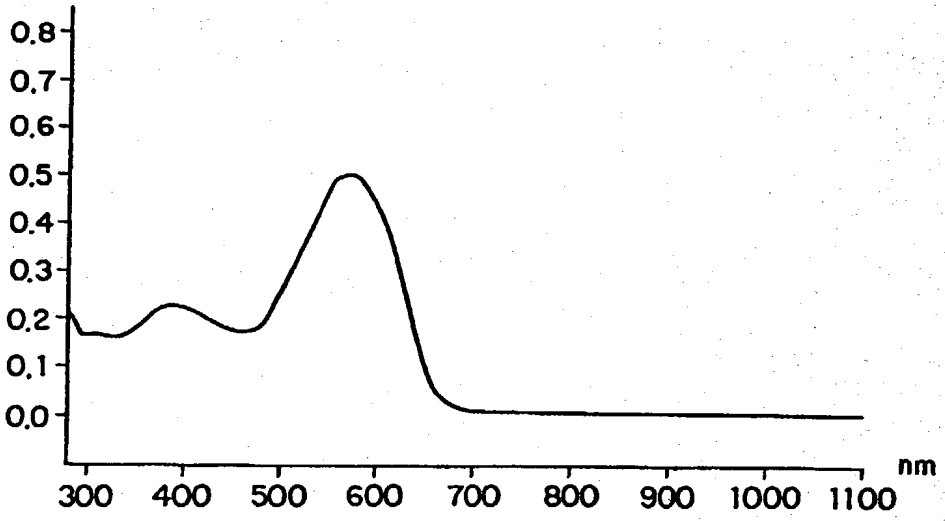


FIG. 4

Nummer: DE 199 13 336 A1
Int. Cl.[6]: C 09 B 31/068
Offenlegungstag: 30. September 1999

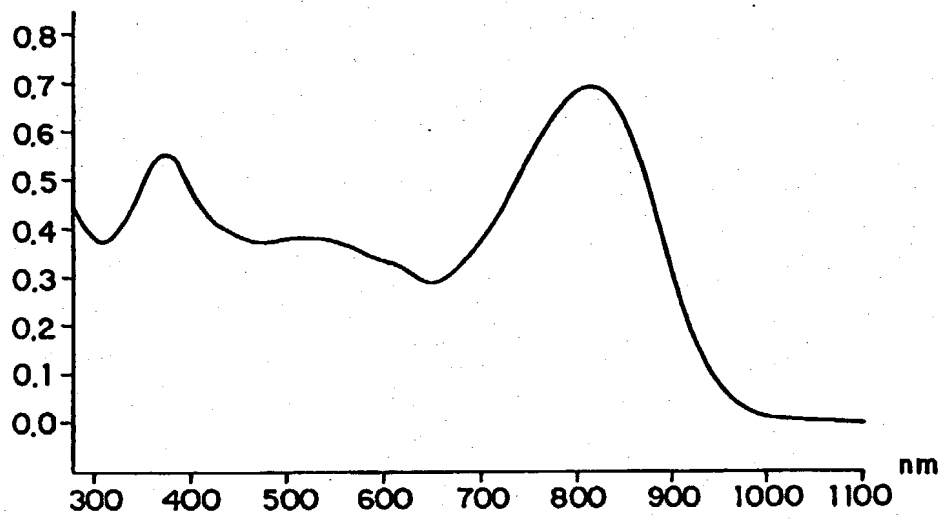


FIG. 5